

# Capítulo 11

O estado cristalino e estruturas  
parcialmente ordenadas

# Conteúdo

11.1 Introdução

11.2 Mecanismo de Cristalização

11.3 Temperatura e Taxa de Crescimento

11.4 Fusão

11.5 Parâmetros Termodinâmicos

11.6 Arranjos Cristalinos do Polímeros

11.7 Morfologia e Cinética

11.8 Morfologia

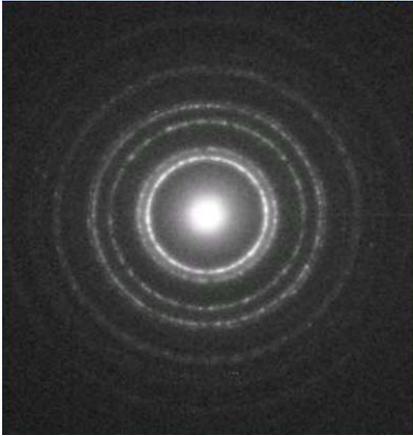
11.9 Cinética de Cristalização

11.10 Copolímeros em Bloco

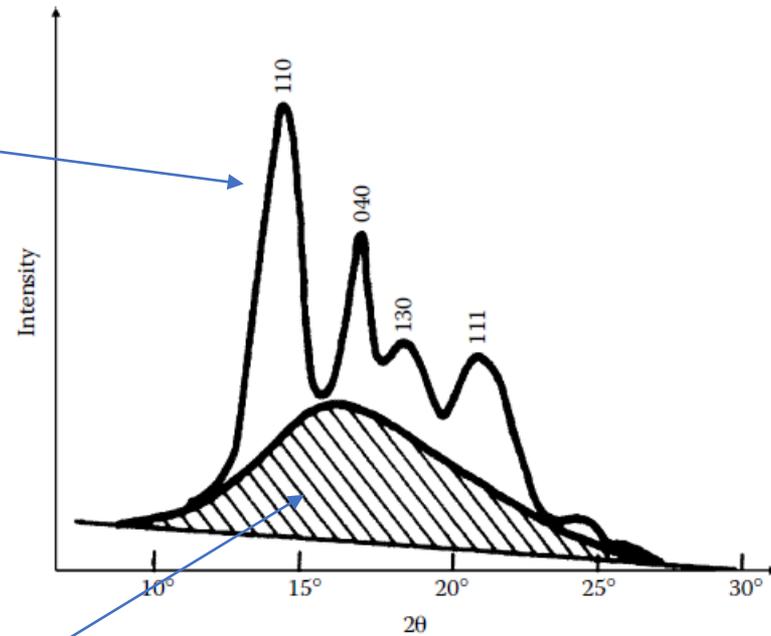
# 11.1 Introdução

## Difração de raios X (DRX)

Polímero semicristalino



Polímero amorfo



SAXS e SANS

A presença de estrutura cristalina a longo alcance na estrutura dos polímeros influencia todas as propriedades desses materiais.

# 11.2 Mecanismo de Cristalização

A orientação de uma cadeia em relação as outras em um polímero é essencialmente uma interação entre entropia e energia interna do sistema:

$$G = (U + pV) - TS$$

Na cristalização:

$$(U + pV) = \Delta H \quad \xrightarrow{S \downarrow \text{ e } \Delta H \downarrow} \quad \text{Baixo valor de } G$$

O alinhamento das cadeias é favorecido pelas forças intermoleculares que diminuirá ainda mais o parâmetro de energia na energia livre de Gibbs;

Da Cristalização a partir do fundido espera-se cadeias do tipo:

(1) Simétricas e (2) que possuam grupos polares

Além dos fatores termodinâmicos, mobilidade e flexibilidade das cadeias governam a cristalização.

## Fase tridimensional (ordenação a partir da desordem)

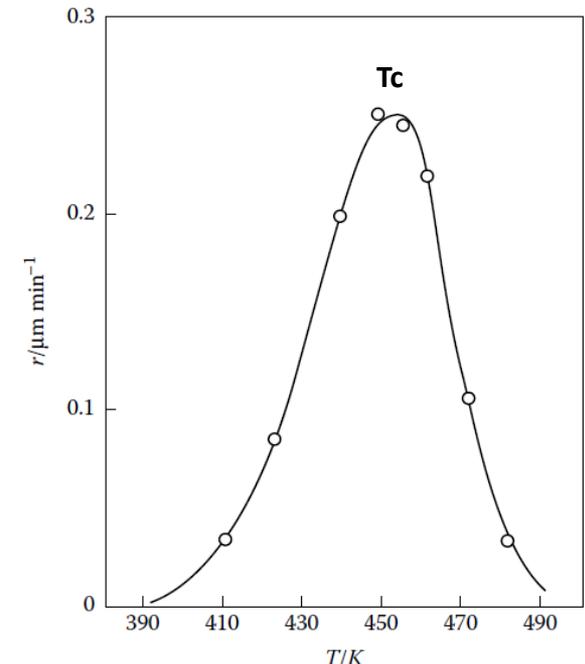
- Cristalização restrita entre  $T_g$  e  $T_m$ ;
- Estágio 1 (nucleação): Forças intermoleculares  $\rightarrow$  ordenação das cadeias  $\rightarrow$  Criação de núcleos;
- Estágio 2 (crescimento): Crescimento dos núcleos  $\rightarrow$  taxa de adição de cadeias  $\rightarrow$  regiões cristalinas (cristalitos).

# 11.3 Temperatura e Taxa de Crescimento

Faixa mensurável de cristalização :  $T_m - 10K$  e  $T_g + 30K$

Nesse faixa a nucleação e o crescimento passam por um Máximo;

Temperatura de cristalização ( $T_c$ ) = valor intermediário dentro dessa faixa.



Radial growth rate  $r$  of spherulites of isotactic polystyrene as a function of the crystallization temperature.

# 11.4 Fusão

É um processo de equilíbrio caracterizado pela mudança acentuada de volume específico e pela temperatura de fusão bem definida;

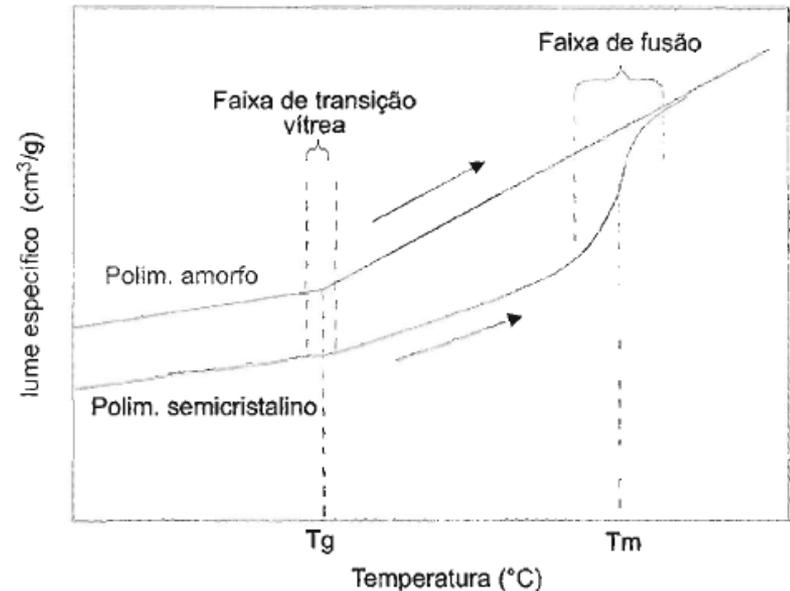
Os polímeros nunca são perfeitamente cristalinos, contêm regiões desordenadas e cristalitos de tamanhos variados;

A cristalização ocorre quando o polímero é um líquido viscoso;

A perfeição cristalina é afetada pela história térmica;

O resfriamento rápido impede o desenvolvimento de cristalinidade significativa;

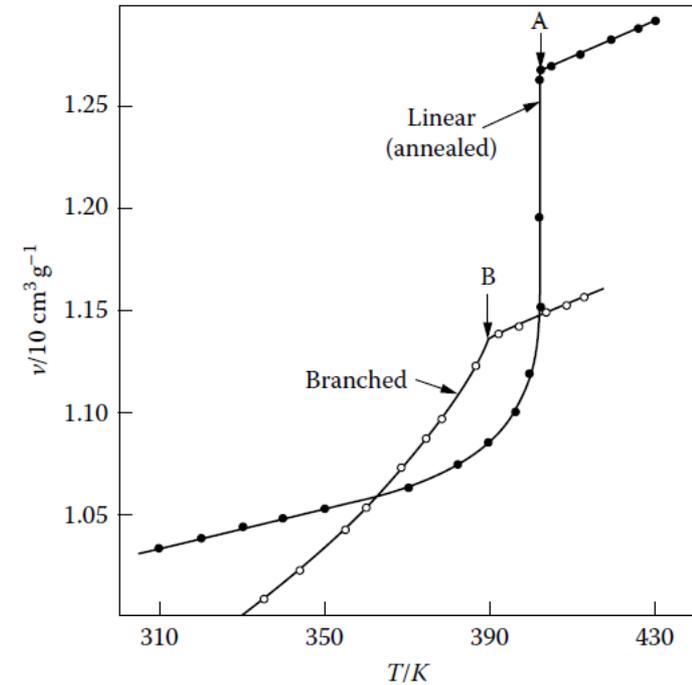
A fusão ocorre em uma faixa de temperatura.



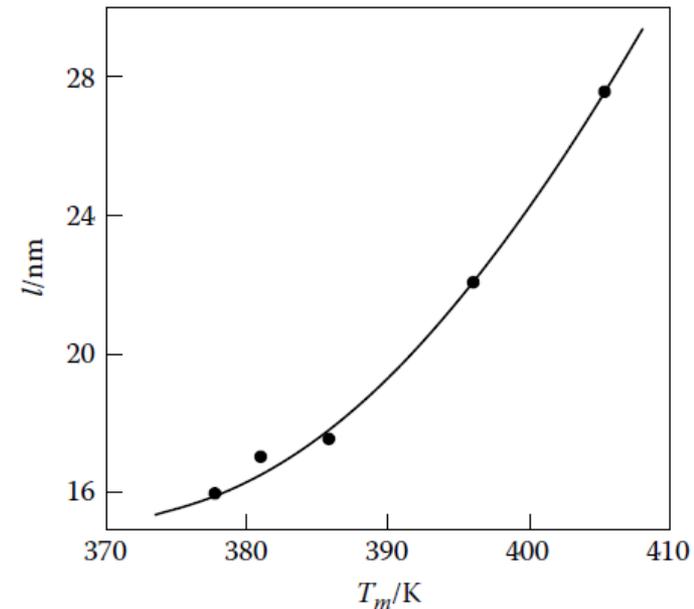
Variação do volume específico com o aumento da temperatura mostrando as faixas de temperatura em que ocorrem as transições Tg e Tm

# Efeito do Tamanho do Cristalito na Fusão

- A faixa de fusão é função da temperatura de cristalização ( $T_c$ );
- Em baixas  $T_c$  a densidade de nucleação é alta e pequenos cristalitos são formados;
- Obtém-se amplas faixas de fusão;
- Assim, o recozimento deve produzir amostras com alto grau de cristalinidade;



- Há maior contribuição de energia livre interfacial em cristalitos menores (maior área superficial);
- Temperaturas de fusão são menores.



# 11.5 Parâmetros Termodinâmicos

- Temperatura de fusão de equilíbrio do polímero totalmente cristalino ( $T_m^\circ$ )

$$T_m^\circ = \Delta H_u / \Delta S_u$$

- A mudança de entalpia pode ser estimada pela equação de Flory:

$$(1/\phi_1)(1/T_m - 1/T_m^\circ) = (R/\Delta H_u)(V_u/V_1)(1 - BV_1\phi_1/RT_m)$$

- Para fins práticos considera-se  $T_m^\circ$  a temperatura de fusão do polímero não diluído

TABLE 11.1  
Thermodynamic Parameters Derived from Melting

Polymer	$T_m$ K	$\Delta H_u$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_u$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	Basic Unit
Polyethylene	410	3,970	9.70	$-(\text{CH}_2)-$
Poly(tetrafluoroethylene)	645	2,860	4.76	$-(\text{CF}_2)-$
<i>cis</i> -1,4-Polyisoprene	301	4,400	14.60	$\left\{ \begin{array}{l} -(\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2)- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$
<i>trans</i> -1,4-Polyisoprene	347	12,700	36.90	
Polypropylene	447	10,880	24.40	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})-$
Poly(decamethylene terephthalate)	411	46,000	114.00	$\left[ (\text{CH}_2)_{10}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O} \right]$

# 11.6 Arranjo Cristalino dos Polímeros

Requer:

- (1) Um arranjo econômico compactado das cadeias seja alcançado em três dimensões;
- (2) Uma mudança favorável na energia interna seja obtida durante o processo.

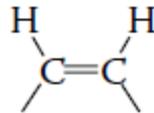
Fatores que afetam a cristalinidade e a  $T_m$

Simetria:

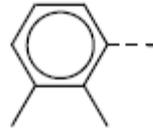
Moléculas lineares simétricas e cadeias complexas contendo grupos funcionais como –(O–), –(COO–) e –(CONH–) facilitam o empacotamento favorecendo a cristalinidade

Cadeias irregulares prejudicam o empacotamento

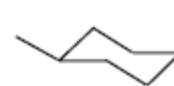
São exemplos:



**Ligações  
cis-duplas**



**Grupos *o*- e *m*-  
fenileno**



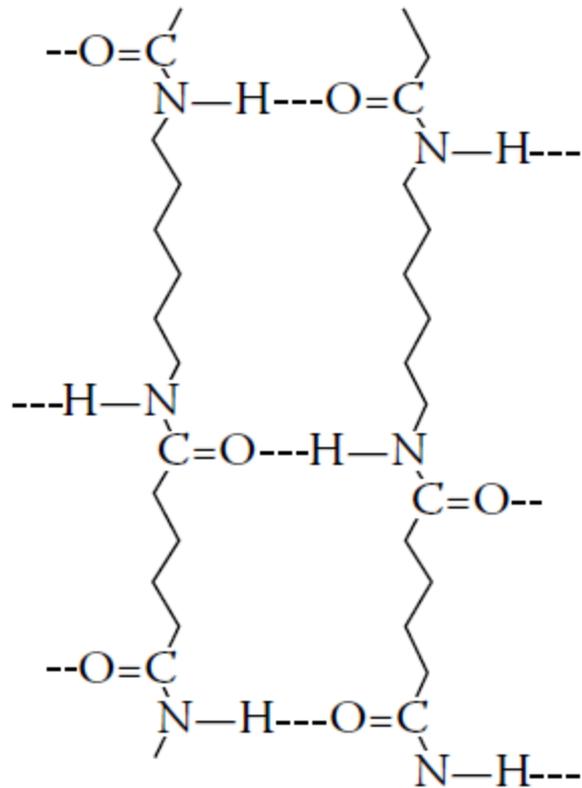
**Anéis distorcidos  
não planares com  
orientação cis**

Ligações intermoleculares:

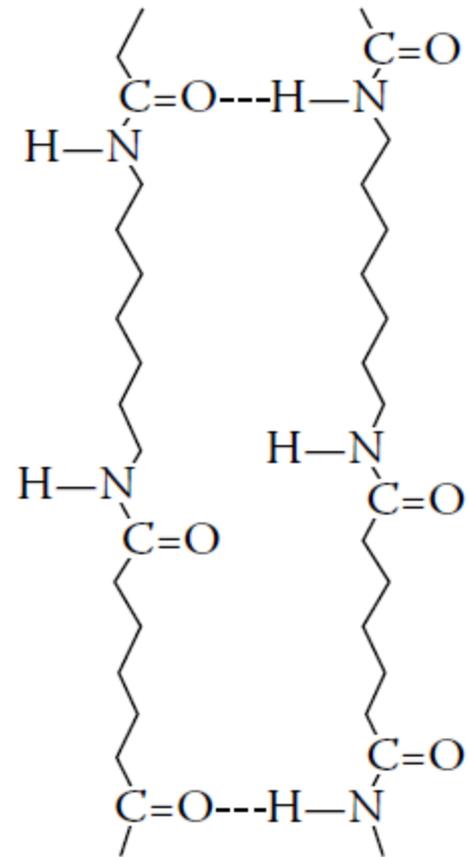
A existência de grupos polares nas macromoléculas poliméricas tende a aproximar mais fortemente as cadeias entre si, aumentando as forças secundárias (ligações de hidrogênio) favorecendo a estrutura cristalina e elevando a temperatura de fusão.

Exemplo de grupos polares: Cl, CN ou OH

## Ligações intermoleculares



(a)



(b)

(a) Poliamida 6,6 e (b) poliamida 7,7

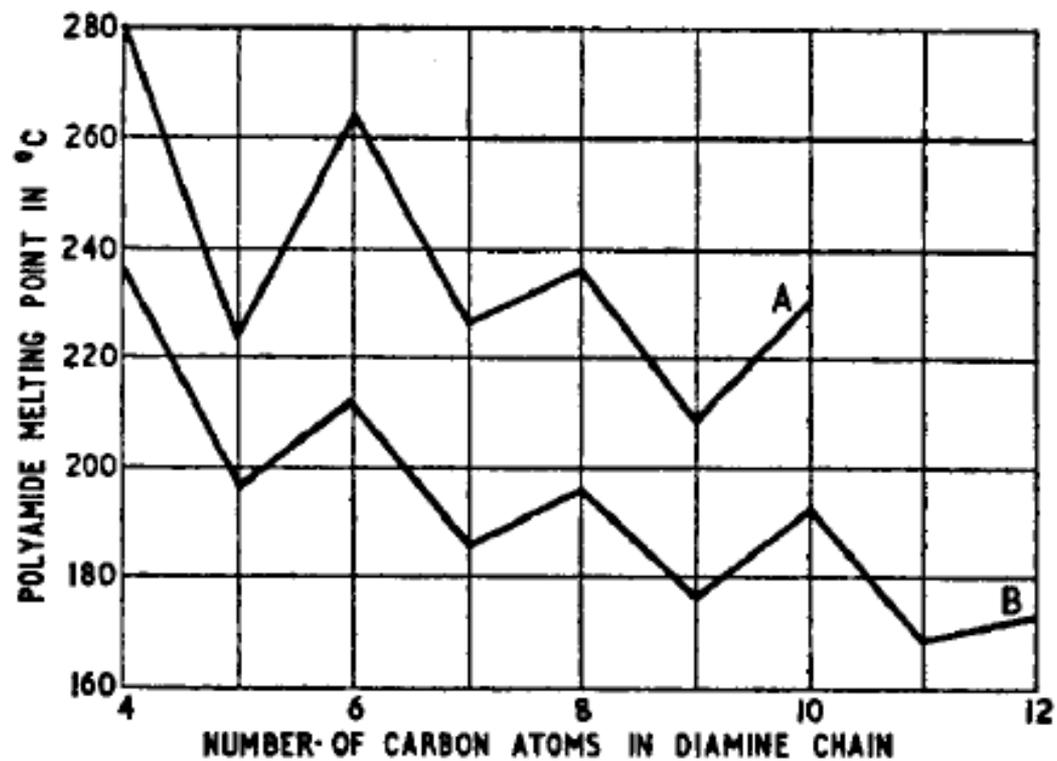


Figure 18.10. Melting points of polyamides from aliphatic diamines: A, with adipic acid, B, with sebacic acid. (After Coffmann et al<sup>6</sup>)

Ácido adípico  $C_6H_{10}O_4$

Ácido sebácico:  $C_{10}H_{18}O_4$

## Taticidade:

Polímeros estereoregulares, por apresentarem uma ordem na disposição do grupo lateral e, portanto, com uma regularidade, tendem a apresentar cristalinidade;

O problema de grupos pendentes que aumentam a rigidez é superado se os grupos forem dispostos de forma regular ao longo da cadeia;

Polímeros atáticos são normalmente amorfos;

Exemplo: Poliestireno atático

Polímeros isotáticos tendem a formar hélices regulares que favorecem o alinhamento regular e a obtenção de polímeros semicristalinos;

Exemplo: Poliestireno isotático

Polímeros sindiotáticos formam planos de deslizamento que favorecem a cristalinidade

## Ramificações:

Se a cadeia for substancialmente ramificada a eficiência do empacotamento se deteriora e o conteúdo cristalino é reduzido, reduzindo também a  $T_m$ .

## Massa Molar:

O número de extremidades de cadeia aumenta com redução da massa molar, pois haverá maior volume livre e assim  $T_m$  também diminui.

# 11.8 Morfologia

## Cristalitos (Definição e característica):

São pequenas regiões cristalinas com ordem tridimensional;

São formados a partir do resfriamento do fundido com a difusão de moléculas em matrizes ordenadas compactadas;

Têm tamanhos médios de 1 a 100 nm;

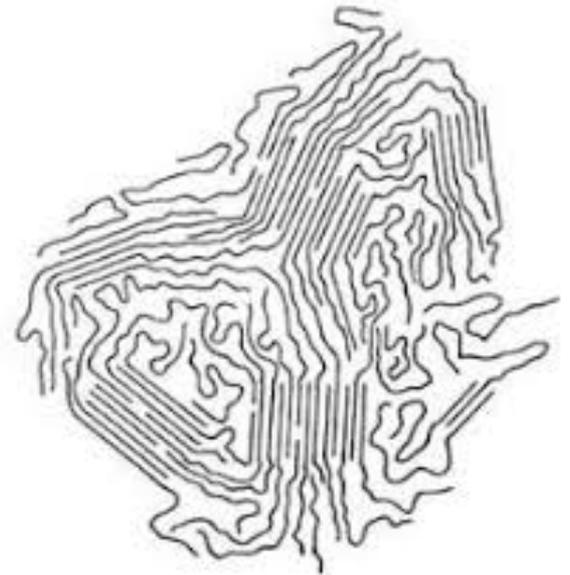
Devido seu tamanho, uma cadeia pode fazer parte de mais de um cristalito;

## Modelo de miscela franjada

Nesse modelo existem duas fases: cristalitos e matriz amorfa;

Os cristalitos são considerados constituídos por segmentos Moleculares de diferentes cadeias, alinhados paralelamente uns aos outros numa ordem tridimensional.

Uma mesma cadeia participa de vários cristalitos



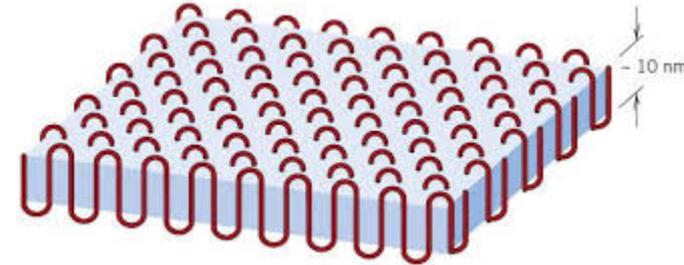
## Modelo de cadeias dobradas, Lamelas ou cristal único

São cristais isolados obtidos a partir de soluções diluídas nas quais a quantidade de polímero é muito menor que 0,1%;

São compostos por finas lamelas de espessura entre 100 e 200 Å;

As cadeias dentro das lamelas são orientadas na direção normal à superfície;

As cadeias ficam dobradas sobre si mesmas dentro do cristal.



## Hedrites

É uma estrutura cristalina poliédrica compostas de lamelas unidas ao

longo de um plano comum;

São obtidas a partir de soluções diluídas;

É considerada uma subdivisão dos esferulitos;

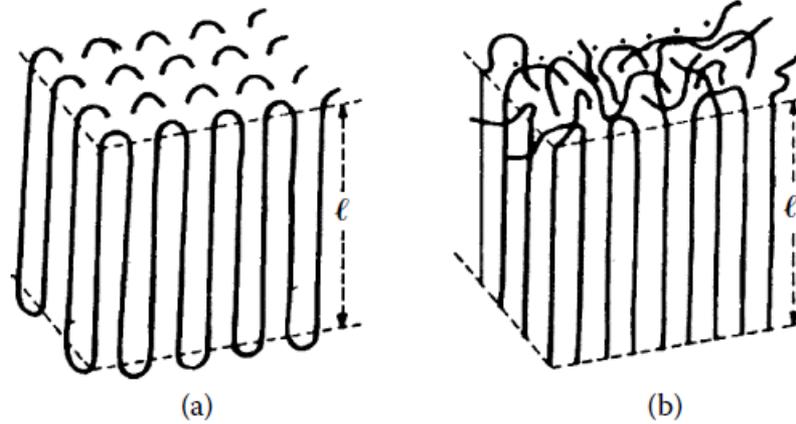
## Cristalização a partir do fundido

Para polímeros semicristalinos cristalizados a partir de um fundido a forma como as cadeias entram e saem das lamelas diferem daqueles vistos em polímero obtidos por solução.

Dois modelos propostos:

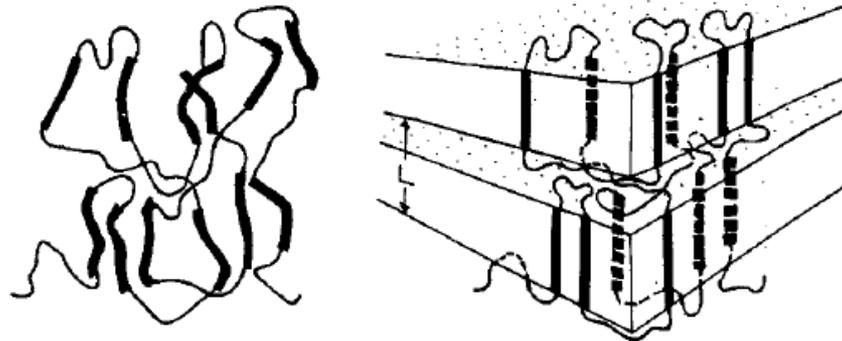
(a) A matriz dobrada regular com reentradas adjacentes das cadeias, mas com alguma dobra solta e extremidades de cadeia emergente ou cílios que contribuem para a superfície desordenada;

(b) O modelo de quadro de distribuição no qual há alguma dobra das cadeias, mas a reentrada agora é bastante aleatória.



As evidências apontam que polímeros cristalizados a partir do fundido apresentam a forma do modelo de quadro de distribuição.

Modelo de solidificação proposto por Fischer



A cristalização ocorre pelo endireitamento de seções da bobina do polímero, seguido pelo alinhamento dessas seqüências em arranjos regulares formando a estrutura lamelar.

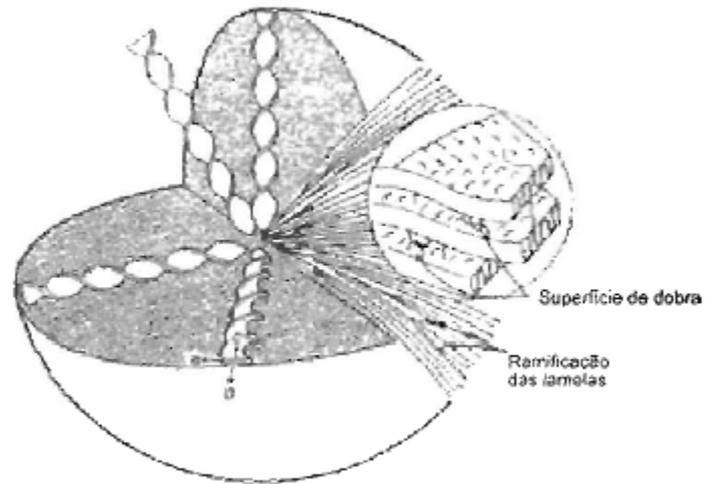
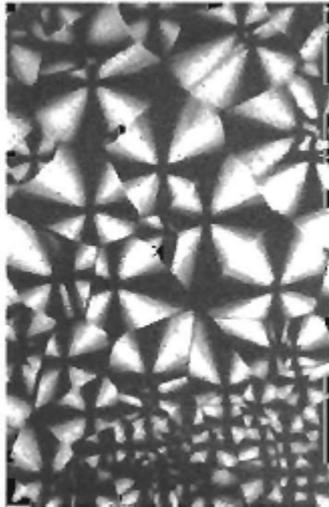
# Esferulitos

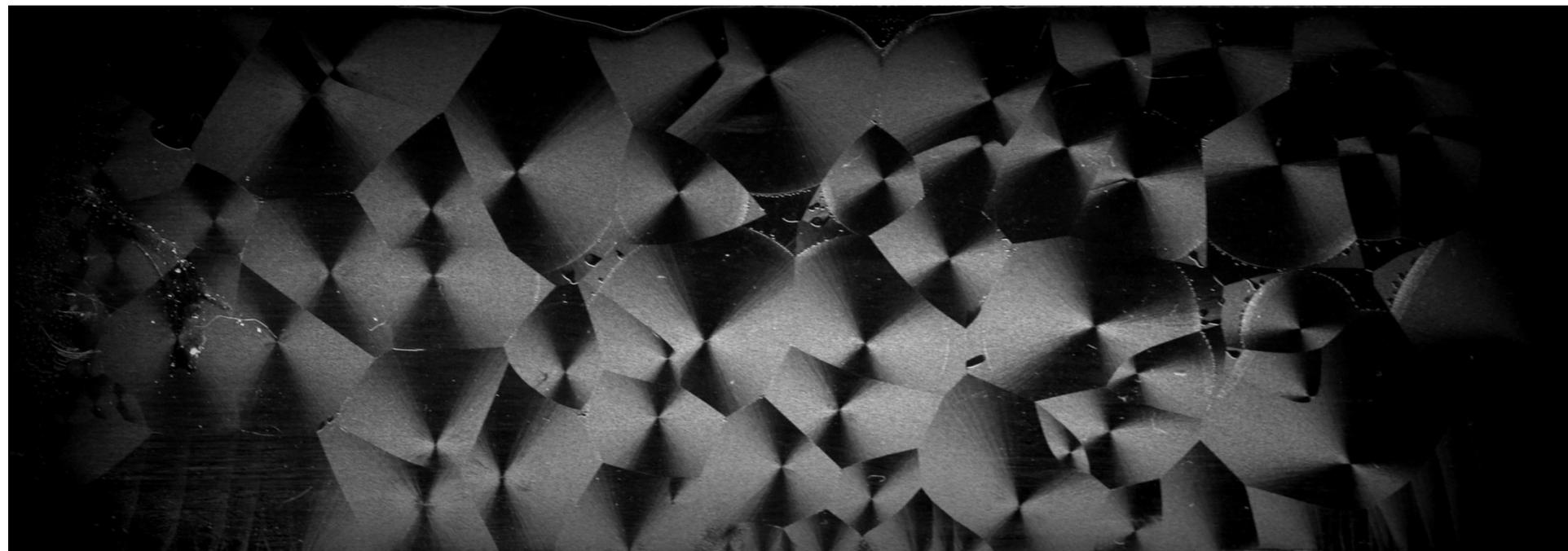
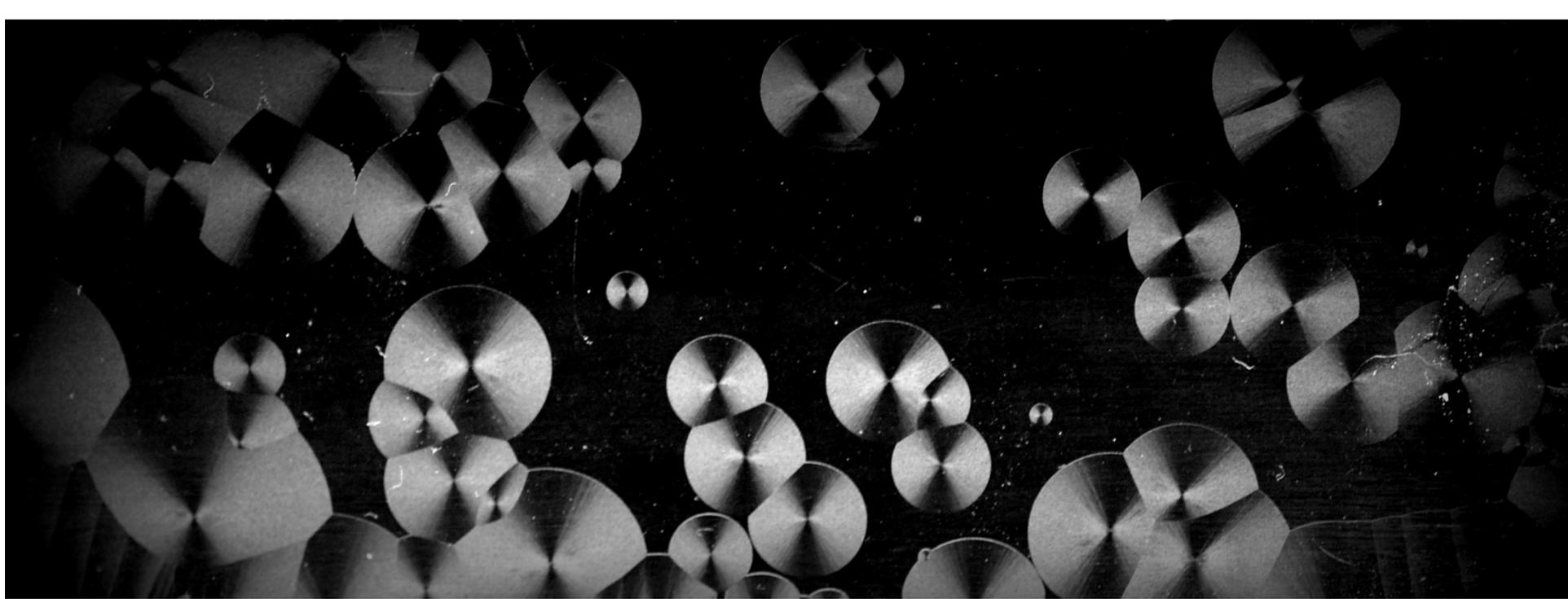
São estruturas que se formam do resfriamento de um fundido a partir de núcleos individuais que se desenvolvem radialmente;

Possuem diferentes tamanhos e graus de perfeição;

Resultante da birrefringência do filme polimérico, a “Cruz de Malta” é característica dos esferulitos vistos através de dois polarizadores cruzados;

São considerados como agregados esféricos de milhares de monocristais lamelares, que se orientam na direção radial a partir de um núcleo.





# 11.9 Cinética de Cristalização

Em escala industrial → Cristalização por gradiente de temperatura

Estudo da cinética → Cristalização isotérmica

## Cristalização Isotérmica

Reduz-se a temperatura em muitos graus abaixo da temperatura de fusão do polímero (super-resfriamento);

Fatores que influenciam a taxa de cristalização:

(a) Nucleação: é a formação de centros de crescimento ordenado pelo alinhamento de cadeias a partir do fundido;

Logo acima da  $T_m$  → Crescimento esporádico → formação de esferulitos grandes;

Em temperaturas abaixo da  $T_m$  → rápida nucleação → maior quantidade de esferulitos;

(b) Crescimento: pode ocorrer em uma, duas ou três dimensões, e a taxa de crescimento radial é considerada linear em qualquer temperatura;

Após o resfriamento a densidade de fase cristalina é considerada uniforme mas diferente da do fundido.

## Equação de Avrami

$$W_L/W_0 = \exp(-kt^n)$$

Essa equação trata da relação entre as densidades das fases cristalinas e fundidas com o tempo fornecendo assim a taxa de cristalização geral;

$n$  fornece informações sobre a forma geométrica do crescimento;

$n$  é da mesma ordem do processo de taxa e o número de dimensões que a unidade morfológica possui.

Ex: para um disco bidimensional que possui um mecanismo esporádico (primeira ordem),  $n = 2 + 1 = 3$ .

---

**TABLE 11.3**  
**Relation between the Avrami Exponent and the Morphological Unit Formed for Sporadic Nucleation**

Growth Unit	Nucleation	Avrami Exponent $n$
Fibril	Sporadic	2
Disk	Sporadic	3
Spherulite	Sporadic	4
Sheaf	Sporadic	6

---

Desvios dessa equação podem acontecer, exemplos:

Mais de um  $n$  dependendo da temperatura de cristalização;

Cristalização secundária alteram a forma dos cristalitos

# 11.10 Copolímeros em Bloco

Copolímeros em bloco → tendência de segregação

Ligações covalentes → impede a separação de fase → nanoestruturas auto-organizadas entre os blocos com morfologias interessantes

Parâmetros essenciais para a separação de microfase de um copolímero binário AB:

Parâmetro de interação de Flory-Huggins ( $\chi$ );

Grau de polimerização (N);

Fração do monômero A ( $f_A$ )

Composição do copolímero

+

$\chi N \rightarrow$  Diferentes morfologias (inversamente prop. a T)

$\uparrow T = \uparrow S =$  estado desordenado

$\downarrow T = \uparrow \chi =$  AB auto-organizados (C, H, G e L)

C, H e L = estruturas clássicas

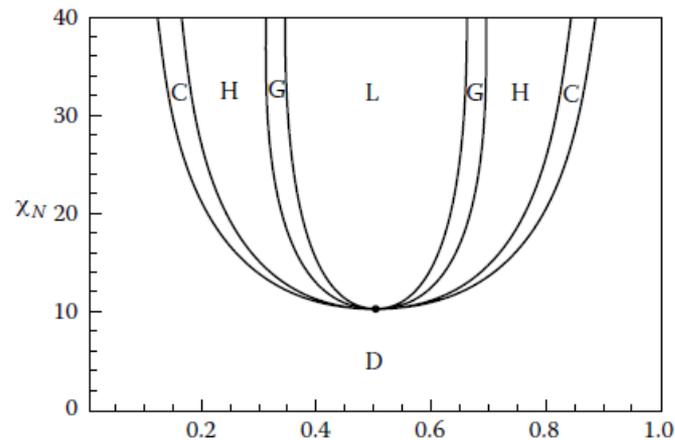
Tamanho das dimensões (Meier 1969)

$$R = 1.33\alpha KM^{0.5} \quad (\text{Esferas})$$

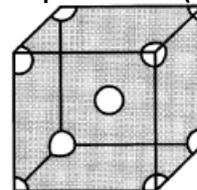
$$R = 1.0\alpha KM^{0.5} \quad (\text{Cilindros})$$

$$R = 1.4\alpha KM^{0.5} \quad (\text{Lamelas})$$

K = Constante  
 $\alpha = 1,0$  a  $1,5$

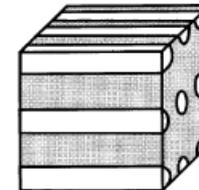


Esferas em estrutura Cúbica de corpo centrado (ccc)



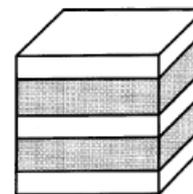
C

Arranjo hexagonal de cilindros



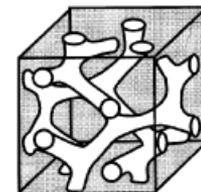
H

Lamelas



L

Giróide



G

Fim